

## [[{Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O}NiH(PCy<sub>3</sub>)]: Hinweis auf einen Nickelhydrid-Mechanismus bei der Ethen-Oligomerisierung

Von *Ulrich Müller, Wilhelm Keim\*, Carl Krüger*  
und *Peter Betz*

Dr. Günther Ohloff zum 65. Geburtstag gewidmet

Die selektive Oligomerisierung von Ethen zu linearen  $\alpha$ -Olefinen wird im SHOP-Prozeß der Shell großtechnisch durchgeführt. Mit nahezu einer Million Tonnen Kapazität im Jahre 1990 wird dieses Verfahren eine der größten Anwendungen der Homogenkatalyse durch Übergangsmetalle sein<sup>[1]</sup>.

Als Reaktionswege der C-C-Verknüpfung von Olefinen werden im wesentlichen der Metallacycloalkan- und der Metallhydrid-Mechanismus diskutiert<sup>[2-4]</sup>, bei welchem Metallhydridkomplexe als katalytisch aktive Spezies auftreten. Versuche, Nickelhydridverbindungen unmittelbar aus einem Katalyseansatz abzufangen und zu isolieren, verliefen bisher wenig erfolgreich. Die hier beschriebene Isolierung von Nickelhydridkomplexen und die in-situ-NMR-Messungen sind in Einklang mit dem Hydridmechanismus.

Die Umsetzung von 3-Diphenylphosphino-1,1,1-trifluor-2-trifluormethyl-2-propanol **1** mit  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) in Toluol ergibt bei  $50^\circ\text{C}$  ein Katalysatorsystem, das mit Ethen (50 bar) höhere Olefine bildet. Die gaschromatographisch erfaßten Oligomere von  $\text{C}_4\text{-C}_{30}$  liegen in einer geometrischen Verteilung vor. Die Olefine sind zu 99 % linear und bestehen zu 98 % aus  $\alpha$ -Olefinen. Es werden Aktivitäten von mehr als 5000 mol Ethen pro mol  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  erreicht. In-situ-Versuche der Umsetzung von **1**/ $\text{Ni}(\text{cod})_2$  bei  $-10^\circ\text{C}$  (Abb. 1, Spektrum a) zeigen ein Nickelhydridsignal ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -23.8$ ), das aus einem Triplett besteht<sup>[3]</sup>.

Beim Einleiten von Ethen verschwindet das Hydridesignal sofort, und ein neues Signal bei  $\delta = 0.6$  tritt auf. Letzteres kann einem Nickelalkylkomplex ( $\text{Ni-CH}_3$ ) zugeordnet wer-

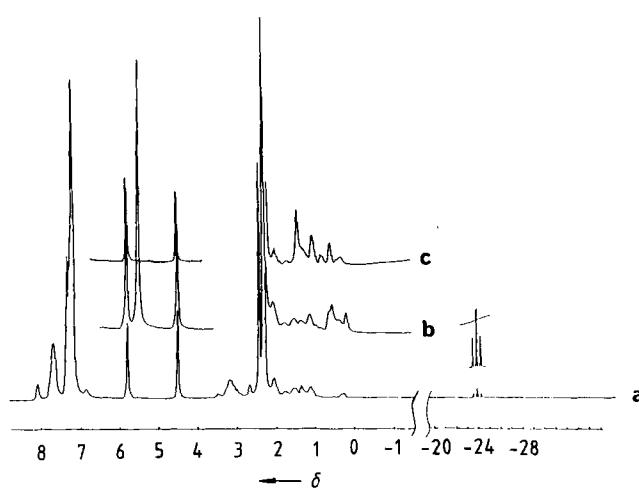
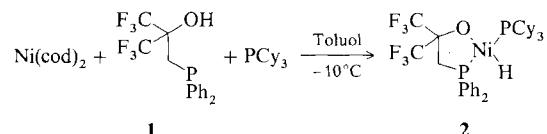


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-in-situ-Versuche. Spektrum a)  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  plus  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  1; Spektrum b) plus Ethen nach 5 min; Spectrum c) nach 15 min (Lösungsmittel  $[\text{D}_8]$  Toluol bei  $10^\circ\text{C}$ ).

den (Spektrum b). Nach 15 min Reaktionszeit (Spektrum c) hat Ethen vollständig reagiert. Das Ethensignal bei  $\delta = 5.5$  ist verschwunden. Signale bei  $\delta = 1.12$  und  $1.51$  weisen auf höhere Nickelalkylverbindungen hin. In der Reaktionslösung können die erwarteten  $\alpha$ -Olefine gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Versuche, den katalytisch aktiven Nickelhydridkomplex abzutrennen, verliefen erfolglos. Werden  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  und 1 jedoch unter Zugabe von Tricyclohexylphosphan umgesetzt (Schema 1), so kann der Komplex 2 isoliert werden.



Schema 1. Synthese des isolierbaren Nickelhydridkomplexes **2**. Cy = Cyclohexyl.

Eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) bestätigt die Struktur des Komplexes **2** mit quadratisch-planarer Konfiguration

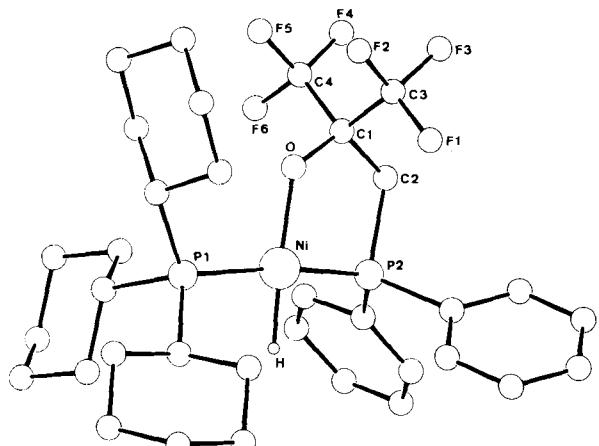
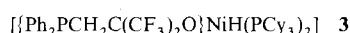


Abb. 2. Molekülstruktur des Komplexes **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ni-P1 2.181(1), Ni-P2 2.140(1), Ni-O 1.873(2), Ni-H 1.37(3); P1-Ni-O 99.1(1), O-Ni-P2 87.8(1), P2-Ni-H 89(1), H-Ni-P1 84(1). – Kristalldaten von **2**:  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.6169(5)$ ,  $b = 12.0185(6)$ ,  $c = 14.1276(7)$  Å,  $\alpha = 102.63(1)$ ,  $\beta = 90.45(1)$ ,  $\gamma = 101.02(1)$ °,  $V = 1724.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.36$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda = 1.54179$  Å,  $\mu = 21.93$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.044$ ,  $R_s = 0.053$ ; 7096 unabhängige Reflexe, davon 5989 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 535 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte  $0.40$  eÅ<sup>-3</sup>. Die einer Differenz-Fourier-Synthese entnommenen Positionen der Wasserstoffatome wurden bei fixierten isotropen Temperatursfaktoren ( $U(\text{H}) = 0.08$  Å<sup>2</sup>) in die Verfeinerung einbezogen; alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53678, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

des Nickels. Der Winkel P1-Ni-O ist auf  $99.1(1)^\circ$  aufgeweitet, der Chelatring entlang der Achse Ni-C2 um  $13.5^\circ$  geknickt.

Der Komplex **2** kann Ethen nicht oligomerisieren; vermutlich blockiert PCy<sub>3</sub> die dafür notwendigen freien Koordinationsstellen. – Es gelang außerdem, den Komplex **3** zu isolieren. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird ein Triplet bei –24.98 gefunden, was auf die Koordination von nur zwei Phosphoratomen hinweist.



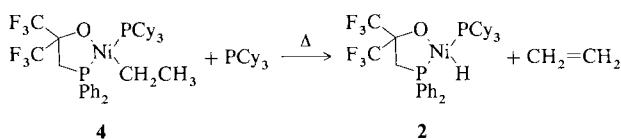
[\*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. U. Müller  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule

Worringerweg 1, D-5100 Aachen  
Prof. Dr. C. Krüger [+], Dr. P. Betz [+]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

## [+] Kristallstrukturanalyse

Um den Nickelhydrid-Mechanismus nachzuweisen, erschien es naheliegend, Nickelalkylkomplexe analog Schema 1 abzufangen und zu isolieren. Dazu wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  *in situ* eine Lösung von  $\text{Ni}(\text{cod})_2/\mathbf{1}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  mit Ethen umgesetzt. Zugabe von  $\text{PCy}_3$  zur Katalysatorenlösung ermöglichte die Isolierung des gelborangefarbenen Komplexes **4**.

Ein Pseudotriplett im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** ( $\delta = -10.32$ ) zeigt zwei C-P-Kopplungen mit Kopplungskonstanten von 22.63 und 21.12 Hz, die in Einklang mit dem Vorliegen zweier verschieden koordinierter Phosphoratome am alkylsubstituierten Nickel sind. Das Methyl-C-Atom bildet erwartungsgemäß ein Singulett bei  $\delta = 15.29$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale für die  $\text{Ni}-\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 0.2 - 0.7$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen konnten anhand von Vergleichsdaten bestätigt werden<sup>[6, 7]</sup>. Bei Erwärmen von **4** auf Raumtemperatur wird Ethen in einem  $\beta$ -Hydrideliminierungsschritt gemäß Schema 2 freigesetzt, und es entsteht **2**:



Schema 2.  $\beta$ -Eliminierung von Ethen aus 4.

Die Verbindungen **2** und **4** können als Modelle für Zwischenprodukte des Katalysecyclus dienen, und sie können als wichtige Stütze des Hydridmechanismus betrachtet werden. Die in der Katalyselösung vorliegenden Nickelhydride werden sehr rasch von Ethen abgefangen. Dabei entsteht zunächst ein Ethylnickelkomplex, der sich mit weiterem Ethen zum entsprechenden Butylnickel-, Hexylnickelkomplex usw. umsetzt.  $\beta$ -Hydrideliminierung der Alkylnickel-spezies ergibt die  $\alpha$ -Olefine, die in einer geometrischen Verteilung vorliegen.

## Arbeitsvorschriften

**2:** In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden 620 mg (2.25 mmol)  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  unter Argon in 10 mL Toluol gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. 825 mg (2.25 mmol) **1** [8] werden ebenfalls in 10 mL Toluol gelöst und unter Rühren langsam in die Lösung von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  getropft. Nach einer weiteren Stunde bei  $-10^\circ\text{C}$  werden 650 mg (2.3 mmol)  $\text{PCy}_3$  in Toluol zugefügt. Die abgezogene Toluollösung enthält nahezu quantitativ das freigesetzte 1,5-Cyclooctadien. Das gelbbraune Rohprodukt wird aus Toluol/Petrolether (1/10) bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute 1.3 g (62%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 7.7 - 6.99$  (m, 10,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 2.97 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.1 – 1.2 (m, 33 H,  $\text{PCy}_3$ ).  $-24.85$  (dd, 1 H,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ).

3 wird wie 2 hergestellt, jedoch bei 20 °C und mit doppeltem Anteil an  $\text{PCy}_3$ . Ausbeute 81 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$  Toluol):  $\delta = 7.0\text{--}7.6$  (m, 10 H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.88 (d, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.2, 2.1 (m, 66 H,  $\text{PCy}_3$ ), 24.08 (t, 1 H,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$ ).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die NMR-Spektren mit detaillierten Kopplungskonstanten sind in der Dissertation U. Müller zu finden [9].

Eingegangen am 21. Februar,  
veränderte Fassung am 8. Mai 1989 [Z 3187]

#### CAS-Registry-Nummern:

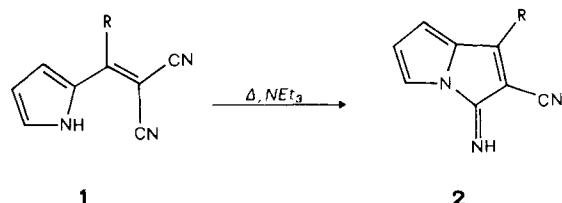
CAS-Registry Number(s): 1,98331-76-1; 2, 121288-88-8; 3, 121288-89-9; 4, 121288-90-2; Ni(cod)<sub>2</sub>, 1295-35-8; PCy<sub>3</sub>, 2622-14-2; Ethen, 14-85-1.

- [4] G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189, speziell S. 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
  - [5] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313–348.
  - [6] A. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Saruyama, Y. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4073.
  - [7] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 33 (1971) 109.
  - [8] R. T. Boere, C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willies, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3680.
  - [9] U. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1988.

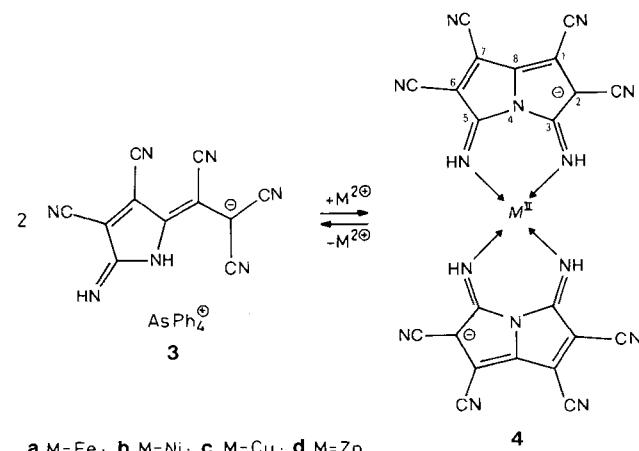
**N-Analoga von Metallacetylacetonaten:  
Bis(1,2,6,7-tetracyan-3,5-diimino-3,5-dihydro-  
pyrrolizinido)metall(II) (Metall = Fe, Ni, Cu, Zn);  
Kristallstruktur der Kupferverbindung\*\***

*Von Mario Bonamico, Vincenzo Fares\*, Alberto Flaminis\*,  
Patrizia Imperatori und Nicola Poli*

Die Dicyanvinylpyrrole **1** cyclisieren in siedendem, wäßrigem Triethylamin leicht zu Pyrrolizinderivaten **2**<sup>[1]</sup>.



Bei unseren Studien zur Synthese von Metallkomplexen, die Polycyan-Anionen als Liganden enthalten, entdeckten wir nun eine analoge metallunterstützte Reaktion des Anions von **3**. Sie ergibt mit außergewöhnlicher Leichtigkeit die planar-symmetrischen  $\beta$ -Diimino-Metall-Chelat-Komplexe **4**.



Im Gegensatz zu **1** ist das Anion von **3<sup>{2+}</sup>** in siedenden wäßrigen Aminen stabil, reagiert jedoch bei Raumtemperatur in Gegenwart von Metall(II)-Ionen sofort zu den Titelverbindungen **4** (ca. 95%); Das Pyrrol-Wasserstoffatom greift

- [1] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* 2 (1983) 594.
  - [2] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1987, S. 578–584.
  - [3] W. Keim, A. Behr, M. Röper in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, S. 373.

[\*] Dr. V. Fares, Dr. A. Flamini, Prof. Dr. M. Bonamico, Dr. P. Imperatori, N. Poli  
I.T.S.E.-C.N.R., Area della Ricerca di Roma

P.B. 10, I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)  
[\*\*] Dem Servizio NMR der Area della Ricerca di Roma sei für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gedankt. Ebenso danken wir Dr. D. Attanasio für die ESR-Spektren und Herrn C. Veroli für die Zeichnungen.